

学校编码: 10384

分类号____密级

学号: 20520120153522

UDC

厦门大学

博士学位论文

复合型纳米二氧化钛的构筑、修饰
及光电催化性能的研究

**Fabrication, Modification and Photoelectrocatalytic Activity
of Hybrid TiO₂ Nanomaterials**

王梦晔

指导教师姓名: 林昌健 教授

林志群 教授

孙 岚 副教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2015 年 4 月

论文答辩时间: 2015 年 5 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席:

评阅人:

2015 年 5 月

**Fabrication, Modification and Photoelectrocatalytic Activity
of Hybrid TiO₂ Nanomaterials**



A Dissertation Submitted for the Degree of

Doctor of Philosophy

By

Mengye Wang

Directed by

Prof. Changjian Lin

Prof. Zhiqun Lin

Associate Prof. Lan Sun

Department of Chemistry

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

May, 2015

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(林昌健)课题(组)的研究成果,获得(林昌健)课题(组)经费或实验室的资助,在(林昌健)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 纳米半导体光催化材料的发展概况.....	1
1.2 半导体光催化技术.....	2
1.2.1 多相光催化的定义.....	2
1.2.2 半导体光催化的原理.....	2
1.2.3 半导体光催化的反应过程动力学.....	4
1.2.4 TiO ₂ 光催化活性的影响因素.....	5
1.2.4.1 晶型结构.....	5
1.2.4.2 粒径尺寸.....	6
1.2.4.3 表面性质.....	7
1.3 TiO ₂ 光催化剂掺杂改性的研究进展.....	8
1.3.1 非金属离子掺杂.....	8
1.3.2 金属离子掺杂.....	12
1.3.3 贵金属负载.....	14
1.3.4 半导体复合.....	18
1.3.5 表面光敏化.....	26
1.4 TiO ₂ 光催化剂的应用.....	27
1.4.1 废水处理.....	27
1.4.2 光解水制氢.....	27
1.4.3 光生阴极保护.....	28
1.4.4 传感器.....	29
1.4.5 杀菌、防毒.....	29

1.5 本工作的研究内容与意义.....	30
参考文献.....	32
第二章 实验技术与仪器.....	48
2.1 实验试剂和材料.....	48
2.1.1 分析纯试剂.....	48
2.1.2 材料.....	48
2.2 常用仪器和设备.....	48
2.3 纳米 TiO ₂ 的制备和修饰.....	49
2.3.1 TiO ₂ 纳米管阵列的制备.....	49
2.3.2 TiO ₂ 纳米棒阵列的制备.....	49
2.3.3 Cu ₂ O/TiO ₂ 纳米管阵列的制备.....	50
2.3.4 ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂ 纳米管阵列的制备.....	50
2.3.5 SrTiO ₃ /TiO ₂ 纳米棒阵列的制备.....	50
2.3.6 Au/TiO ₂ 核壳结构纳米颗粒的制备.....	50
2.3.6.1 多臂、星状二嵌段共聚物 P4VP- <i>b</i> -PtBA-N ₃ 的制备.....	50
2.3.6.2 丙炔为端基的 mPEO (mPEO-propargyl) 的制备.....	51
2.3.6.3 多臂、星状三嵌段共聚物 P4VP- <i>b</i> -PtBA- <i>b</i> -PEO 的制备.....	51
2.3.6.4 Au/TiO ₂ 核壳结构纳米颗粒的制备.....	52
2.3.7 TiO ₂ 纳米颗粒的制备.....	52
2.4 材料的表征和光催化性能的测试.....	52
2.4.1 形貌表征.....	52
2.4.2 结构组成表征.....	53
2.4.3 光（电）性能表征.....	53
2.4.4 光催化性能表征.....	54
参考文献.....	55

第三章 p-n 异质结 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列光电极的制备及光电催化性能	56
3.1 引言.....	56
3.2 p-n 异质结 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的制备与形貌结构表征.....	57
3.2.1 p-n 异质结 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的制备.....	57
3.2.2 p-n 异质结 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的形貌结构表征.....	58
3.3 p-n 异质结 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的光电特性.....	63
3.4 p-n 异质结 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的光电催化性能.....	69
3.4.1 p-n 异质结 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列光催化降解 RhB.....	69
3.4.2 p-n 异质结 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列光催化降解 RhB 机理.....	72
3.4.3 p-n 异质结 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列光电催化降解 RhB.....	73
3.4.4 p-n 异质结 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列光电催化降解 RhB 机理.....	77
3.5 本章小结.....	78
参考文献.....	80
第四章 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列光电极的构筑及光催化性能	84
4.1 引言.....	84
4.2 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的制备与形貌结构的表征.....	85
4.2.1 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的制备.....	85
4.2.2 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的形貌结构表征.....	85
4.3 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的光吸收特性.....	89
4.4 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的光催化性能.....	90
4.4.1 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列光催化降解 AOII.....	90
4.4.2 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列光催化降解 AOII 机理.....	94
4.5 本章小结.....	95
参考文献.....	97

第五章 一维金红石型 TiO_2 纳米棒阵列的 SrTiO_3 修饰及光催化性能.....101

5.1 引言.....101

5.2 一维金红石型 TiO_2 纳米棒阵列的 SrTiO_3 修饰及表征.....102

5.2.1 一维金红石型 TiO_2 纳米棒阵列的表面 SrTiO_3 修饰.....102

5.2.2 SrTiO_3 修饰的一维金红石型 TiO_2 纳米棒阵列光电极的形貌结构表征.....103

5.3 SrTiO_3 修饰的一维金红石型 TiO_2 纳米棒阵列光电极的光电化学性质.....106

5.4 SrTiO_3 修饰的一维金红石型 TiO_2 纳米棒阵列光电极的光催化性能及机理.....108

5.5 本章小结.....111

参考文献.....112

第六章 Au/TiO_2 核壳结构纳米颗粒的可控制备及等离子效应光催化性能.....115

6.1 引言.....115

6.2 Au/TiO_2 核壳结构纳米颗粒和 TiO_2 纳米颗粒的可控制备与表征.....116

6.2.1 Au/TiO_2 核壳结构球状纳米颗粒的制备.....116

6.2.2 TiO_2 纳米颗粒的制备.....117

6.2.3 Au/TiO_2 核壳结构纳米颗粒的形貌结构表征.....118

6.2.4 TiO_2 纳米颗粒的形貌结构表征.....124

6.3 Au/TiO_2 核壳结构纳米颗粒的光学特性及光催化性能.....125

6.3.1 TiO_2 壳厚度对 Au/TiO_2 核壳结构纳米颗粒的光学特性及光催化性能的影响.....125

6.3.2 Au 核直径对 Au/TiO_2 核壳结构纳米颗粒的光学特性及光催化性能的影响.....130

6.3.3 Au/TiO_2 核壳结构纳米颗粒的光催化机理.....133

6.4 本章小结.....	134
参考文献.....	135
第七章 论文总结与展望.....	138
作者攻读博士学位期间发表与交流的论文.....	141
致谢.....	145

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English.....	III
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Overview on nano-semiconductor photocatalysts.....	1
1.2 Semiconductor photocatalysis.....	2
1.2.1 Definition of heterogeneous catalysis.....	2
1.2.2 Principle of semiconductor photocatalysis.....	2
1.2.3 Chemical kinetics of semiconductor photocatalysis.....	4
1.2.4 Influence factors on photocatalytic activity of TiO ₂	5
1.2.4.1 Crystal structure.....	5
1.2.4.2 Particle size.....	6
1.2.4.3 Surface property.....	7
1.3 Overview on modification of TiO₂ photocatalysts.....	8
1.3.1 Non-metal ion doping.....	8
1.3.2 Metal ion doping.....	12
1.3.3 Noble metal loading.....	14
1.3.4 Semiconductor decoration.....	18
1.3.5 Surface sensitization.....	26
1.4 Applications of TiO₂ photocatalysts.....	27
1.4.1 Wastewater treatment.....	27
1.4.2 Hydrogen generation from water splitting.....	27
1.4.3 Cathode Protection.....	28
1.4.4 Sensors.....	29
1.4.5 Sterilization and anti-virus.....	29

1.5 Objective and content of this dissertation.....	30
References.....	32
 Chapter 2 Experimental techniques and instruments.....	 48
2.1 Reagents and Materials.....	48
2.1.1 Analytical Reagent.....	48
2.1.2 Materials.....	48
2.2 Instruments and equipment.....	48
2.3 Fabrication and modification of nano-TiO₂.....	49
2.3.1 Preparation of TiO ₂ nanotube arrays.....	49
2.3.2 Synthesis of TiO ₂ nanorod arrays.....	49
2.3.3 Fabrication of Cu ₂ O/TiO ₂ nanotube arrays.....	50
2.3.4 Crafting ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂ nanotube arrays.....	50
2.3.5 Preparation of SrTiO ₃ /TiO ₂ nanotube arrays.....	50
2.3.6 Fabrication of Au/TiO ₂ core/shell nanoparticles.....	50
2.3.6.1 Synthesis of multi-arm, star-like P4VP- <i>b</i> -PtBA-N ₃ diblock copolymer.....	50
2.3.6.2 Synthesis of alkyne-terminated mPEO (i.e., mPEO-propargyl)	51
2.3.6.3 Synthesis of multi-arm, star-like P4VP- <i>b</i> -PtBA- <i>b</i> -PEO triblock copolymer.....	51
2.3.6.4 Fabrication of Au/TiO ₂ core/shell nanoparticles.....	52
2.3.7 Preparation of TiO ₂ nanoparticles.....	52
2.4 Characterization and photocatalytic performamcne measurement.....	52
2.4.1 Morphology characterization.....	52
2.4.2 Structure and composition charaterization.....	53
2.4.3 Charaterization of photo(electro)chemical property.....	53

2.4.4 Charaterization of photocatalytic performance.....	54
References.....	55
 Chapter 3 p-n Heterojunction Cu₂O/TiO₂ nanotube array photoelectrodes with enhanced photoelectrochemical and photoelectrocatalytic activities.....	56
3.1 Introduction.....	56
3.2 Preparation and characterization of p-n heterojunction Cu ₂ O/TiO ₂ nanotube arrays.....	57
3.2.1 Fabrication of p-n heterojunction Cu ₂ O/TiO ₂ nanotube arrays.....	57
3.2.2 Morphology and structure characterization on of p-n heterojunction Cu ₂ O/TiO ₂ nanotube arrays.....	58
3.3 Photoelectrochemical properties of p-n heterojunction Cu ₂ O/TiO ₂ nanotube arrays.....	63
3.4 Photoelectrocatalytic performance of p-n heterojunction Cu ₂ O/TiO ₂ nanotube arrays.....	69
3.4.1 Photocatalytic degradation of RhB of p-n heterojunction Cu ₂ O/TiO ₂ nanotube arrays.....	69
3.4.2 Mechanism of photocatalytic degradation of RhB of p-n heterojunction Cu ₂ O/TiO ₂ nanotube arrays.....	72
3.4.3 Photoelectrocatalytic degradation of RhB of p-n heterojunction Cu ₂ O/TiO ₂ nanotube arrays.....	73
3.4.4 Mechanism of photoelectrocatalytic degradation of RhB of p-n heterojunction Cu ₂ O/TiO ₂ nanotube arrays.....	77
3.5 Summary.....	78
References.....	80
 Chapter 4 Construction of ZnFe₂O₄/TiO₂ nanotube arrays for enhanced photocatalytic activity.....	84

4.1 Introduction.....	84
4.2 Fabrication and characterization of ZnFe₂O₄/TiO₂ nanotube arrays.....	85
4.2.1 Fabrication of ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂ nanotube arrays.....	85
4.2.2 Morphology and structure characterization of ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂ nanotube arrays.....	85
4.3 Optical properties of ZnFe₂O₄/TiO₂ nanotube arrays.....	89
4.4 Photocatalytic activity of ZnFe₂O₄/TiO₂ nanotube arrays.....	90
4.4.1 Photocatalytic degradation of AOII of ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂ nanotube arrays.....	90
4.4.2 Mechanism of photocatalytic degradation of AOII of ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂ nanotube arrays.....	94
4.5 Summary.....	95
References.....	97
 Chapter 5 One-dimensional SrTiO₃-decorated rutile TiO₂ nanorod arrays with enhanced photocatalytic activity.....	 101
5.1 Introduction.....	101
5.2 Fabrication and characterization of one-dimensional SrTiO₃-decorated rutile TiO₂ nanorod arrays.....	102
5.2.1 SrTiO ₃ modification on the surface of one-dimensional rutile TiO ₂ nanorod arrays.....	102
5.2.2 Morphology and structure characterization of one-dimensional SrTiO ₃ -decorated rutile TiO ₂ nanorod array electrode.....	103
5.3 Photoelectrochemical properties of one-dimensional SrTiO₃-decorated rutile TiO₂ nanorod array electrode.....	106
5.4 Photocatalytic performance of one-dimensional SrTiO₃-decorated rutile TiO₂ nanorod array electrode and photocatalytic mechanism.....	108
5.5 Summary.....	111
References.....	112

Chapter 6 Precisely size-tunable Au/TiO₂ core/shell nanoparticles and enhanced plasmon-driven photocatalysis.....	115
6.1 Introduction.....	115
6.2 Fabrication and characterization of Au/TiO₂ core/shell nanoparticles and TiO₂ nanoparticles.....	116
6.2.1 Fabrication of Au/TiO ₂ core/shell nanoparticles.....	116
6.2.2 Fabrication of TiO ₂ nanoparticles.....	117
6.2.3 Morphology and structure characterization of Au/TiO ₂ core/shell nanoparticles.....	118
6.2.4 Morphology and structure characterization of TiO ₂ nanoparticles.....	124
6.3 Optical properties and photocatalytic performance of Au/TiO₂ core/shell nanoparticles.....	125
6.3.1 Influence of TiO ₂ shell thickness on optical properties and photocatalytic performance of Au/TiO ₂ core/shell nanoparticles.....	125
6.3.2 Influence of Au core diameter on optical properties and photocatalytic performance of Au/TiO ₂ core/shell nanoparticles.....	130
6.3.3 Photocatalytic mechanism of Au/TiO ₂ core/shell nanoparticles.....	133
6.4 Summary.....	134
References.....	135
Chapter 7 Conclusion and prospects.....	138
Papers published during the study for Ph.D.	141
Acknowledgements.....	145

复合型纳米二氧化钛的构筑、修饰及光电催化性能的研究

摘要

环境污染和能源短缺是 21 世纪人类面临和亟待解决的重大问题,已成为我国推行全面协调可持续发展的重要制约因素。国际社会越来越多地关注如何利用绿色技术解决环境污染这一世界难题。纳米半导体光催化以其在室温下可直接利用太阳光驱动深度降解反应的独特优点成为当今国内外竞相研究开发并用于环境污染治理的一种重要技术,利用廉价太阳能实现对持久性有机污染物的有效降解是一种极具前途的环境污染深度净化技术,已引起全世界相关领域研究者的广泛重视。纳米 TiO_2 因其具有强氧化活性、良好的光电转换性能、高化学稳定、无毒、廉价等特点,被认为是一种极具发展前景的纳米光催化剂。尽管 TiO_2 光催化技术近几十年已取得长足进步,但仍存在诸多关键的科学和技术问题亟待研究解决:(1) TiO_2 带隙宽、只能吸收紫外光,对太阳能的利用率低;(2) TiO_2 中的光生电子-空穴复合严重、载流子寿命短;(3) 粉体 TiO_2 光催化剂不易回收和循环利用;(4) 对目标污染物的吸附能力有限;(5) 纳米 TiO_2 光电催化的构效关系及机理仍不够清晰。

本文针对上述关键问题,侧重纳米半导体 TiO_2 能带设计,发展不同形貌结构的复合型 TiO_2 纳米光催化电极,通过形貌结构的控制,增大光催化电极的比表面积,提高对目标污染物的吸附能力;通过对纳米 TiO_2 复合和修饰,构建多种新颖的异质结结构,增加光生载流子的分离效率,提高太阳光的利用率;通过在钛基表面构筑 TiO_2 纳米管阵列、FTO 导电玻璃表面构筑纳米棒阵列,实现光电化学催化协同效应和循环高效利用。本论文的主要研究成果和进展如下:

1. 发展了超声辅助化学浴沉积技术,在锐钛矿型 TiO_2 纳米管阵列表面负载 Cu_2O 纳米颗粒,形成 p-n 异质结光电极,通过调控实验参数对 Cu_2O 纳米颗粒的尺寸及负载量进行控制,提高可见光响应和可见光催化效率。结果表明,负载少量的 Cu_2O 纳米颗粒即可显著提高光催化活性。超声液相沉积 4 min 制得的异质结光电极在紫外和可见光分别照射下皆表现出最大的光电流以及对罗丹明 B 的最佳降解速率。施加微小 (0.5V) 偏压,可实现光电化学催化协同作用,显示出优异的光电催化活性。

2. 采用水热法构筑了 ZnFe_2O_4 纳米颗粒复合的锐钛矿型 TiO_2 纳米管阵列电极。通过控制水热反应时间调控沉积 ZnFe_2O_4 纳米颗粒的尺寸及沉积量。结果表明, 负载 ZnFe_2O_4 纳米颗粒后的 TiO_2 纳米管阵列电极在可见光下的光电流及光催化性能显著提高。水热 6 h 制得的样品表现出最佳降解橙黄 II 的可见光催化能力。通过电化学阻抗和肖特基曲线的研究, 探明了 ZnFe_2O_4 纳米颗粒/ TiO_2 纳米管阵列复合电极光催化活性提高的原因: 负载的 ZnFe_2O_4 纳米颗粒可显著提高光催化电极固-液界面的电荷传输速率, 有效抑制了光生载流子的复合。
3. 通过三步水热技术, 首次构筑了钙钛矿型化合物 SrTiO_3 修饰的金红石型 TiO_2 纳米棒阵列复合光催化电极。在第一次水热合成中制备 TiO_2 纳米棒阵列, 并对其进行化学刻蚀, 提高光催化电极的比表面积。在第二次水热处理中, 以纳米棒为支架、表面的 TiO_2 为钛源, 将表层 TiO_2 转换成 SrTiO_3 , 获得目标光催化复合电极, 通过控制水热反应时间调控 SrTiO_3 的转化量。结果表明, 紫外光照射下, 所构筑的新型复合型电极的光吸收响应及对亚甲基蓝的光催化降解能力显著提高, 其中水热反应 12 h 得到的光催化剂性能最为优异。对这种具有异质结的复合光催化电极进行电化学阻抗测试发现, 表面修饰的 SrTiO_3 可抑制 TiO_2 纳米棒阵列的电子-空穴对的复合, 提高了光催化电极固-液界面载流子的迁移率。
4. 发展了简单有效的非外延生长技术, 首次利用星形两亲性 $\text{poly(4-vinyl pyridine)-block-poly(t-butyl acrylate)-block-poly(ethylene oxide)}$ ($\text{P4VP-}b\text{-PtBA-}b\text{-PEO}$) 三嵌段共聚物模板构筑了核壳结构尺寸精确可控的 Au/TiO_2 纳米颗粒。在制备模板过程中, 通过精准调控 P4VP 及 PtBA 的链长达到精确控制 Au 核的直径以及 TiO_2 壳的厚度的目的, 研究了不同核壳尺寸对光催化剂性能的影响。结果表明, 由于 Au 与 TiO_2 接触形成的内建电场和 Au 的局域表面等离子效应显著提高了光催化剂的光生电子空穴的分离速率及对可见光的利用率, 达到增强光催化剂性能的目的。当 Au 核直径为 10 nm、 TiO_2 壳厚度为 5 nm 时可见光下光催化降解罗丹明 B 效果最佳。

关键词: 复合型纳米 TiO_2 电极; 表面修饰; 光电催化; 构效研究

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.